

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Oktober 2002 (10.10.2002)**

**PCT**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/079144 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:** C07C 237/20, A61K 7/13, D06P 1/32, C07D 295/18, 295/12, 231/38, 307/52, 211/46, 207/27, 213/75, 233/61, 307/22, 317/66, 207/08, 207/16, 211/42

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP01/12126

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 19. Oktober 2001 (19.10.2001)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:** 101 15 994.3 30. März 2001 (30.03.2001) DE

**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** CHASSOT, Laurent [CH/CH]; La Chapellenie, CH-1724 Praroman (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Überstorf (CH).

**(74) Gemeinsamer Vertreter:** WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



**A1**

**(54) Title:** (P-AMINO-HYDROXYPHENYL)-ACRYLAMIDE DERIVATIVES AND DYES CONTAINING SAID COMPOUNDS

**(54) Bezeichnung:** (P-AMINO-HYDROXYPHENYL)-ACRYLAMID-DERIVATE UND DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE FÄRBEMITTEL

**(57) Abstract:** The invention relates to the (p-amino-hydroxyphenyl)-acrylamide derivatives of general formula (I), or the physiologically acceptable, water-soluble salts thereof, and to oxidative dyes for keratin fibers containing said compounds.

**(57) Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze, Formel (I), sowie diese Verbindungen enthaltende Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern.

**WO 02/079144 A1**

## B e s c h r e i b u n g

### **(p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel**

Die Erfindung betrifft neue (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diaminopyrazol-1-(2'-hydroxyethyl) eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methyl-resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenyldiamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichthechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen

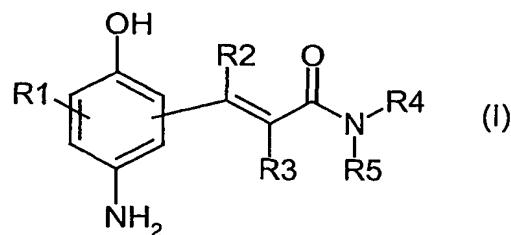
Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Zur Erzielung natürlicher und besonders modischer Nuancen im Rotbereich wird vor allem p-Aminophenol, allein oder im Gemisch mit anderen Entwicklersubstanzen, in Kombination mit geeigneten Kupplersubstanzen eingesetzt. Es wurde bereits versucht, die Eigenschaften von p-Aminophenolen durch die Einführung von Substituenten zu verbessern. In diesem Zusammenhang sei auf die DE-OS 196 07 751 verwiesen, in der Färbemittel beschrieben werden, welche als Entwicklersubstanzen spezielle, substituierte p-Aminophenol-Derivate, beispielsweise 5-Amino-2-hydroxyimtsäure, enthalten.

Mit den derzeit bekannten Färbemitteln ist es jedoch nicht möglich, die an ein Färbemittel gestellten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen. Es bestand daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwickler-substanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

Hierzu wurde nun überraschenderweise gefunden, daß neue (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Masse erfüllen. So werden bei Verwendung dieser Entwicklersubstanzen mit den meisten bekannten Kupplersubstanzen farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,

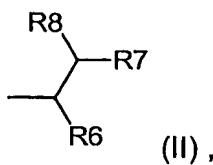


worin

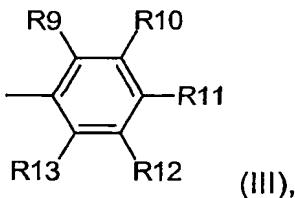
**R1** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;

**R2** und **R3** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe sind;

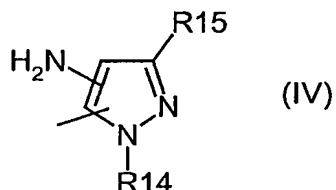
**R4** und **R5** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Methoxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Ethoxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer Thienylmethylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)



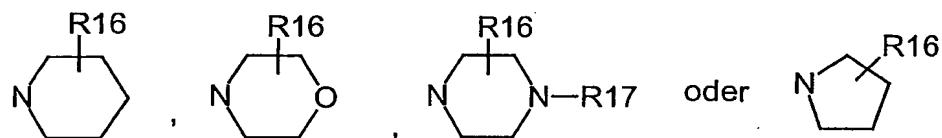
einem Rest der Formel (III)



oder einem Rest der Formel (IV)



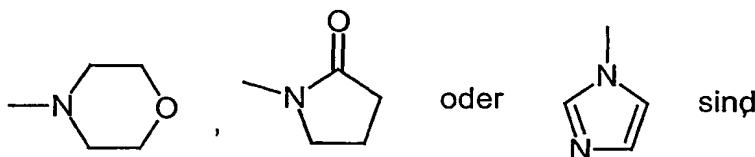
sind, oder R4 und R5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden;

R6 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R7 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder einer Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



**R9, R10, R11, R12 und R13** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R9 bis R13 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;  
**R14** gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe einer Benzylgruppe oder einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe ist;  
**R15** gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe ist;  
**R16** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist; und  
**R17** gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe ist.

Als geeignete Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden: 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-cyclopropyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(1-

hydroxymethylpropyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(4-methyl-piperazin-1-yl)-propenon, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylaminoethyl)-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid, N-Allyl-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-(2-hydroxy-1-methylethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2(3)-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-{4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl}-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-aminophenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2(4)-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[2-chloro-4-(2-hydroxyethylamino)-5-nitro-phenyl]-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-benzo[1,3]dioxol-5-yl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid,

2-[3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure,  
3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(1-carbamoyl-2-hydroxyethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-amino-2(3)-methyl-phenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methylphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acrylsäure, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-cyclopropyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethylpropyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-(4-methyl-piperazin-1-yl)-propenon, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylamino-ethyl)-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxy-phenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxy-phenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid, N-Allyl-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methylethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(2-Amino-5-hydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2(3)-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-[4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl]-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(3-aminophenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2 (4)-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2-Amino-5-

hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-[2-chloro-4-(2-hydroxyethylamino)-5-nitro-phenyl]-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-benzo[1,3]dioxol-5-yl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 2-[3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(1-carbamoyl-2-hydroxyethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-amino-2(3)-methylphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methylphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid und 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylsäure sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine, mehrere oder alle Restgruppen **R1**, **R2** und **R3** gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) **R4** gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylgruppe, einer Methoxygruppe oder einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe ist und **R5** gleich einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe ist und/oder (iii) **R4** und **R5** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einem Furfurylrest, einem substituierten Phenylrest der Formel (III) oder einem substituierten Pyrazolylrest der Formel (IV) sind und/oder

(iv) **R4** gleich Wasserstoff und **R5** gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einem Furfurylrest, einem substituierten Phenylrest der Formel (III) oder einem substituierten Pyrazolylrest der Formel (IV) ist.

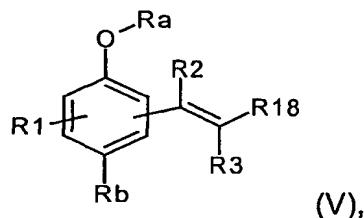
Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (I):

3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid und N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2-amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aminophenol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von literaturbekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden: Durch eine Aminolyse eines substituierten Benzols der Formel (V)

10



mit einem Amin der Formel  $\text{NHR4R5}$  und anschliessende Abspaltung der Schutzgruppe und/oder Reduktion der Nitrogruppe,

worin **Ra** für eine geeignete Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in *Organic Synthesis*, Kapitel 3, „Protection for Phenols“, Seite 143 ff., Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, steht; **Rb** die Bedeutung  $\text{NHRa}$  oder  $\text{NO}_2$  hat, **R18** eine Carbonsäure-Gruppe, eine Carbonsäurechlorid-Gruppe, eine Carbonsäureester-Gruppe oder eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe darstellt, und die Reste **R1**, **R2**, **R3**, **R4** und **R5** die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind insbesondere als Entwicklersubstanzen in Oxidationsfärbemitteln für Keratinfasern verwendbar und ermöglichen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne bis hin zu violetten Farbtönen erstrecken.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat der Formel (I) enthalten.

Das Aminophenol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxy-propoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol,

3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen Aminophenol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die p-Aminophenol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethylalkohol, 1-(2,5-Diaminophenyl)-ethylalkohol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, 4-Aminophenol

und dessen Derivaten, wie zum Beispiel 4-Amino-3-methylphenol, Pyrazolderivaten, wie zum Beispiel 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-benzyl-pyrazol und 4,5-Diamino-1-(4-methyl-benzyl)-pyrazol, oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid

(C.I. 42 510) und 4-[(4'amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwickler-substanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkalipherolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöl, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Ubliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es

einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem

Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an p-Amino-phenol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität und einen guten Farbausgleich zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Haar aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, dass diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

**B e i s p i e l e**

**Beispiel 1:** Synthese von (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivaten der Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

**A. Synthese von N-(3-Brom-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester**

Zu einer Suspension von 10 g (47,8 mmol) N-(4-Hydroxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester in 100 ml Chloroform tropft man innerhalb von 2 Stunden bei 0 °C eine Lösung von 9,4 g (52,8 mmol) N-Brom-succinimid in 450 ml Chloroform. Die Reaktionsmischung wird anschließend weitere 15 Minuten lang gerührt, sodann zweimal mit Wasser (zuerst 400 ml, dann 200 ml) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und teilweise eingeengt. Der Rückstand wird sodann unter Rühren mit Hexan versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen.

Es werden 9,7 g (70 % der Theorie) N-(3-Brom-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

**B. Synthese von N-(3-Brom-4-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester**

Zu einer Lösung von 5 g (17,4 mmol) N-(3-Brom-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester in 60 ml Teratohydrofuran werden bei 0°C portionsweise 0,76 g (17,4 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55% in Öl) gegeben. Das Gemisch wird anschließend 50 Minuten lang bei 0 °C gerührt und sodann mit 1,83 g (19,4 mmol) Chlormethylethylether versetzt. Das Gemisch wird eine weiter Stunde lang bei 0°C gerührt und sodann auf Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die

organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach Filtration eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

Es werden 4,8 g (80 % der Theorie) N-(3-Brom-4-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,67$  (d, 1H); 7,16 (dd, 1H); 7,07 (d, 1H); 7,21 6,40 (br, 1H); 5,23 (s, 2H); 3,77 (q, 2H); 1,51 (s, 9H); 1,22 (t, 3H)

C. Synthese von N-(4-ethoxymethoxy -3-formylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

3,3 g (0,01 mol) (3-Brom-4-tert-butoxycarbonylamino-phenyl)-carbaminsäure tert.butylester aus Stufe A werden unter Argon in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Schrittweise werden sodann 17 ml (= 0,03 mol) einer 1,6 molaren etherischen Methylolithiumlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf -20 °C abgekühlt, und schrittweise mit 7 ml (= 0,01 mol) einer 1,5 molaren tert.-Butyllithiumlösung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 30 Minuten lang bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend werden 1,2 g (0,02 mol) Dimethylformamid zugegeben und die Reaktionsmischung wird sodann eine Stunde lang bei -20 °C gerührt. Nach langsamer Erwärmung auf 0 °C wird die Reaktionsmischung mit einer 10%igen Phosphatpufferlösung hydrolysiert und dann auf Essigsäureethylester gegossen. Die wässrige Phase wird sodann mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit Hexan versetzt. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird anschließend abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet.

Es werden 2,0 g (70 % der Theorie) N-(4-ethoxymethoxy-3-formylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10,43 (s, 1H); 7,73 (d, 1H); 7,61 (d, 1H); 7,20 (d, 1H); 6,45 (br, 1H); 5,31 (s, 2H); 3,75 (q, 2H); 1,51 (s, 9H); 1,23 (t, 3H)

**D. Synthese von 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäuremethylester**

8,9 g (0,03 mol) von N-(4-ethoxymethoxy-2-formylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe C werden in 70 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 11,9 g (0,036 mol) Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran versetzt. Die Reaktionssichung wird 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeengt.

Die Flash-Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester ergibt 10,5 g (95 % der Theorie).

Das reine E-Isomer wird durch Suspendieren des Gemisches in Hexan/Diethylether (10:1) und nachfolgende Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Hexan gewonnen.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,99 (d, 1H); 7,60 (br s, 1H); 7,26 (dd, 1H); 7,12 (d, 1H); 6,50 (d, 1H); 6,42 (br s, 1H); 5,25 (s, 2H); 3,79 (s, -3H); 3,73 (q, 2H); 1,51 (s, 9H); 1,21 (t, 3H)

**E. Synthese von 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure**

Zu einer Lösung von 6,3 g (0,018 mol) des 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäuremethylesters aus Stufe **D** in 50 ml Tetrahydrofuran, 15 ml Methanol und 30 ml Wasser werden bei 0 °C 2,53 g (0,06 mol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zugegeben. Das Gemisch wird 24 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf eine Phosphatpufferlösung (pH 7,0) gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung gewaschen und sodann über Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird bis zur einsetzenden Niederschlagsbildung partiell eingeengt und mit Hexan versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen. Es werden 5,4 g (89% der Theorie) 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>):** δ = 12,4 (br, 1H); 9,22 (br s, 1H); 7,81 (d, 1H); 7,73 (d, 1H); 7,42 (dd, 1H); 7,10 (d, 1H); 6,33 (d, 1H); 5,27 (s, 2H); 3,67 (q, 2H); 1,48 (s, 9H); 1,13 (t, 3H)

**F. Synthese von 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid Derivaten**

Eine Mischung von 0,07g (0,185 mmol) von 3-(5-tert-butoxycarbonyl-amino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure, 0,037g (0,24 mmol) N-Hydroxybenzotriazol-Hydrat und 0,043 g (0,22 mmol) N-(3-Dimethyl-aminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimid-Hydrochlorid wird in Dichlormethan vorgelegt, mit dem entsprechenden Amin (0,22 mmol) sowie mit 0,047 g N-Ethyl-diisopropylamin versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit

Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit einem geeigneten Eluiermittel (z.B. Petrolether/Essigsäureethylester oder Dichlormethan/Methanol) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Die Lösung wird eingeengt und sodann der Rückstand wird getrocknet.

a. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylamin

Massenspektrum:  $MH^+$  207 (100)

b. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-benzaldehyd

Massenspektrum:  $MH^+$  271 (100)

c. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Amino-phenyl-carbaminsäure tert-butylester

Massenspektrum:  $MH^+$  270 (100)

d. N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol

Massenspektrum:  $MH^+$  269 (100)

e. N-Allyl-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Allylamin

Massenspektrum:  $MH^+$  304 (100)

f. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-cyclopropyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Cyclopropylamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  219 (100)

g. N-(2-Aminoethyl)-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylen diamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  222 (100)

h. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-amino-2(3)-methyl-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: (4-Amino-2-methylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester und (4-Amino-3-methylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  284 (100)

i. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-isopropyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Isopropylamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  221 (100)

j. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Propylamin

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  221 (100)

k. 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon- Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Pyrrolidin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  233 (100)

l. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid- Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methoxyethylamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  237 (100)

m. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Morpholin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  249 (100)

n. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethylpropyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-1-butanol

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  251 (100)

o. 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-furan-2-yl-methyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Furfurylamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  259 (100)

p. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: N,O-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  223 (100)

q. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(4-methyl-piperazin-1-yl)-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Methyl-piperazin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  262 (100)

r. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  263 (100)

s. N-(2-Acetylaminoethyl)-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: N-Acylethylendiamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  264 (100)

t. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-(2-Ethylamino)-morpholin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  292 (100)

u. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-aminopropyl)-2-pyrrolidon

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  304 (100)

v. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methylethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-propanol

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  237 (100)

w. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-5-nitro-pyridin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  344 (100)

x. 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-Aminopropyl)-imidazol

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  287 (100)

y. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(tetrahydrofuran-2-yl-methyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Tetrahydrofurfurylamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  263 (100)

z. N-[4-Amino-2(3)-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(5-amino-2-hydroxy-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: (4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester und (4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  314 (100)

aa. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl]-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-anilin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  358 (100)

ab. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-aminophenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: (3-Aminophenyl)-carbaminsäure-tert.butylester  
Massenspektrum:  $MH^+$  270 (100)

ac. N-[5-Amino-2(4)-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(5-amino-2-hydroxy-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: [3-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-carbaminsäure-tert.butylester und [3-Amino-6-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-carbaminsäure-tert.butyl-ester

Massenspektrum:  $MH^+$  330 (100)

ad. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[2-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-5-nitro-phenyl]-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Chlor-4-(2-hydroxyethyl)amino-5-nitro-anilin  
Massenspektrum:  $MH^+$  393 (100)

ae. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-benzo[1,3]dioxol-5-yl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Benzo[1,3]dioxol-5-ylamin  
Massenspektrum:  $MH^+$  299 (100)

af. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methylamino-ethanol  
Massenspektrum:  $MH^+$  237 (100)

ag. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Ethylamino-ethanol  
Massenspektrum:  $MH^+$  251 (80)

ah. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Prolinol

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  263 (100)

ai. 1-[3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidine-2-carbonsäureamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Prolinamid

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  276 (100)

aj. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  263 (100)

ak. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Amino-1,2-propandiol

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  253 (100)

al. 2-[3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure-Hydrochlorid

Verwendetes Amin:  $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  279 (100)

am. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(1-carbamoyl-2-hydroxyethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-3-hydroxy-propionamid

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  266 (100)

an. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methyl-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 5-Amino-2-methyl-phenol

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  285 (100)

ao. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-4-nitro-phenol

Massenspektrum:  $MH^+$  316 (100)

**Beispiele 2 bis 39: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

[1]

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxid-lösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

Beispiel Nr.	Entwickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz		
		II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)-benzol- sulfat	III. 5-Amino-2- methyl-phenol	IV. 1-Naphtol
2.	Gemäß Beispiel 1a	rotbraun	rotorange	violett
3.	gemäß Beispiel 1b	rotbraun	rotorange	violett
4.	gemäß Beispiel 1c	rotbraun	rotorange	violett
5.	gemäß Beispiel 1d	rotbraun	rotorange	hellviolett
6.	gemäß Beispiel 1e	rotbraun	rotorange	hellviolett
7.	gemäß Beispiel 1f	rotbraun	rotorange	hellviolett
8.	gemäß Beispiel 1g	rotbraun	rotorange	hellviolett
9.	gemäß Beispiel 1h	rotbraun	rotorange	hellviolett
10.	gemäß Beispiel 1i	rotbraun	rotorange	hellviolett
11.	gemäß Beispiel 1j	rotbraun	rotorange	hellviolett

12.	gemäß Beispiel 1k	rotbraun	rotorange	hellviolett
13.	gemäß Beispiel 1l	rotbraun	rotorange	hellviolett
14.	gemäß Beispiel 1m	rotbraun	rotorange	hellviolett
15.	gemäß Beispiel 1n	rotbraun	rotorange	hellviolett
16.	gemäß Beispiel 1o	rotbraun	rotorange	hellviolett
17.	gemäß Beispiel 1p	rotbraun	rotorange	hellviolett
18.	gemäß Beispiel 1q	rotbraun	rotorange	hellviolett
19.	gemäß Beispiel 1r	rotbraun	braun	hellviolett
20.	gemäß Beispiel 1s	rotbraun	rotbraun	hellviolett
21.	gemäß Beispiel 1t	rotbraun	rotorange	hellviolett
22.	gemäß Beispiel 1u	rotbraun	rotorange	hellviolett
23.	gemäß Beispiel 1v	rotbraun	rotorange	hellviolett
24.	gemäß Beispiel 1x	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett

25.	gemäß Beispiel 1y	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
26.	gemäß Beispiel 1z	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
27.	gemäß Beispiel 1aa	rotbraun	rot	hellviolett
28.	gemäß Beispiel 1ab	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
29.	gemäß Beispiel 1ac	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
30.	gemäß Beispiel 1ae	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
31.	gemäß Beispiel 1af	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
32.	gemäß Beispiel 1ag	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
33.	gemäß Beispiel 1ah	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
34.	gemäß Beispiel 1ai	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
35.	gemäß Beispiel 1aj	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
36.	gemäß Beispiel 1ak	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
37.	gemäß Beispiel 1al	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett

38.	gemäß Beispiel 1am	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
39.	gemäß Beispiel 1an	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett

**Beispiele 40 bis 71: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz <b>E1</b> oder <b>E2</b> der Formel (I) gemäss Tabelle 3
U g	Entwicklersubstanz <b>E3</b> bis <b>E10</b> gemäss Tabelle 3
Y g	Kupplersubstanz <b>K11</b> bis <b>K36</b> gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff <b>D1</b> bis <b>D3</b> gemäss Tabelle 2
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo

gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

### Beispiele 72 bis 77 Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz <b>E1</b> der Formel (I) gemäss Tabelle 3
U g	Entwicklersubstanz <b>E3</b> bis <b>E10</b> gemäss Tabelle 3
Y g	Kupplersubstanz <b>K11</b> bis <b>K36</b> gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff <b>D1</b> bis <b>D3</b> gemäss Tabelle 2
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycolethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22%ige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 2:**

<b>Direktziehende Farbstoffe</b>	
<b>D1</b>	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
<b>D2</b>	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
<b>D3</b>	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

**Tabelle 3:**

<b>Entwicklersubstanzen</b>	
<b>E1</b>	3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-ethyl-acrylamid Hydrochlorid
<b>E2</b>	3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-(4-amino-phenyl)- acrylamid Hydrochlorid
<b>E3</b>	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
<b>E4</b>	3-Methyl-4-amino-phenol
<b>E5</b>	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
<b>E6</b>	4-Amino-phenol
<b>E7</b>	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin-sulfat
<b>E8</b>	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
<b>E9</b>	2,5-Diaminotoluol-sulfat
<b>E10</b>	1,4-Diaminobenzol

**Tabelle 4:**

Kupplersubstanzen	
K11	1,3-Diaminobenzol
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-Hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K16	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
K17	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
K18	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
K19	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
K21	3-Amino-phenol
K22	5-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K24	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-hydrochlorid
K35	3,4-Methylenedioxy-phenol
K36	2-Amino-5-methyl-phenol

**Tabelle 5:** Haarfärbemittel

Beispiel	40	41	42	43	44	45
<b>Farb-</b> <b>stoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,096	0,24	0,30	0,04	0,01	0,70
E9					0,096	1,80
E10				0,90		
K11						0,05
K12					0,01	
K18						0,03
K21					0,02	0,06
K22	0,08	0,20	0,25	0,056		0,42
K24				0,05		0,11
K25					0,03	
K31				0,20		0,80
K32		0,03	0,05	0,316		
K35	0,018					
K36		0,03	0,05	0,01		
K26						
D1				0,01		
D3	0,04	0,06	0,025			
<b>Farbton</b>	hellblond- kupfer- gold	kupfer- gold	hellkupfer- farben	purpur- braun	silber- blond	dunkel- mahagoni

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
<b>Farb-</b> <b>stoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
<b>E1</b>	0,01	0,60	1,00	0,20	0,80	0,60
<b>E10</b>	2,00			1,90		
<b>E3</b>		0,05				
<b>E7</b>			0,06			
<b>E8</b>			1,00			
<b>E9</b>					1,00	0,70
<b>K12</b>			1,10			
<b>K13</b>	0,07					0,80
<b>K16</b>						1,00
<b>K17</b>			1,10			
<b>K18</b>				1,25		
<b>K21</b>	0,40			0,28		
<b>K22</b>	0,08	0,40				
<b>K24</b>		0,10				
<b>K25</b>					0,80	
<b>K31</b>	0,80					
<b>K32</b>		0,03				
<b>K33</b>					0,75	
<b>K36</b>		0,03				
<b>D1</b>		0,25				
<b>D3</b>		0,15				
<b>Farbton</b>	schwarz- braun	orange	blau- violett	blaurot	pink- farben	bordeaux- farben

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel</b>	<b>52</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>			
<b>E1</b>	0,01	0,01	0,05	0,60
<b>E3</b>	1,40	4,50		
<b>E5</b>				0,25
<b>E6</b>			0,10	
<b>E8</b>		0,80	0,50	0,01
<b>E9</b>	2,50			
<b>K12</b>	0,60			
<b>K13</b>	0,20			0,80
<b>K14</b>		0,25		
<b>K16</b>	0,01			
<b>K18</b>				1,25
<b>K19</b>	0,80			
<b>K21</b>	0,30			0,28
<b>K22</b>		5,00		
<b>K25</b>		0,40		
<b>K23</b>			0,60	
<b>K31</b>	1,10			
<b>K32</b>				0,33
<b>K36</b>			0,19	
<b>D2</b>			0,50	
<b>Farbton</b>	<b>schwarz</b>	<b>rotviolett</b>	<b>rotorange</b>	<b>warmes Gelb</b>

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel</b>	<b>56</b>	<b>57</b>	<b>58</b>	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>61</b>
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
<b>E2</b>	0,096	0,24	0,30	0,04	0,01	0,70
<b>E10</b>				0,90		
<b>E9</b>					0,096	1,80
<b>K12</b>					0,01	
<b>K18</b>						0,03
<b>K21</b>					0,02	0,06
<b>K22</b>	0,08	0,20	0,25	0,056		0,58
<b>K25</b>					0,03	
<b>K31</b>				0,20		0,80
<b>K32</b>		0,03	0,05	0,316		
<b>K35</b>	0,018					
<b>K36</b>		0,03	0,05	0,01		
<b>K26</b>						
<b>D1</b>				0,01		
<b>D3</b>	0,04	0,06	0,025			
<b>Farbton</b>	hellblond bis kupfer- gold	kupfer- gold	hellkupfer- farben	purpur- braun	silber- blond	dunkel- mahagoni

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel	62	63	64	65	66	67
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
<b>E2</b>	0,01	0,60	1,00	0,20	0,80	0,60
<b>E10</b>	2,00			1,90		
<b>E3</b>		0,05				
<b>E8</b>			1,00			
<b>E9</b>					1,00	0,70
<b>K12</b>			1,10			
<b>K13</b>	0,07					0,80
<b>K16</b>						1,00
<b>K17</b>			1,10			
<b>K18</b>				1,25		
<b>K21</b>	0,40			0,28		
<b>K22</b>	0,08	0,50				
<b>K25</b>					0,80	
<b>K31</b>	0,80					
<b>K32</b>		0,03				
<b>K33</b>					0,75	
<b>K36</b>		0,03				
<b>D1</b>		0,25				
<b>D3</b>		0,15				
<b>Farbton</b>	schwarz -braun	orange	blau- violett	blaurot	pink- farben	bordeaux -farben

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel	68	69	70	71		
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	0,01	0,01	0,05	0,60		
E3	1,40	4,50				
E5				0,25		
E6			0,10			
E8		0,80	0,50	0,01		
E9	2,70					
K12	0,60					
K13	0,20			0,80		
K14		0,25				
K16	0,01					
K18				1,25		
K19	0,80					
K21	0,30			0,28	1	
K22		5,00			1	
K25		0,40				
K23			0,60			
K31	1,10					
K32				0,33		
K34	0,20					
K36			0,19			
D2			0,50			
<b>Farbton</b>	<b>schwarz</b>	<b>rotviolett</b>	<b>rotorange</b>	<b>warmes Gelb</b>		

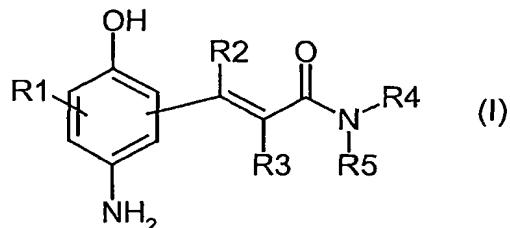
**Tabelle 6:** Haarfärbemittel

Beispiel	72	73	74	75	76	77
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,10	0,20	0,01	2,00	0,50	0,70
E4						1,60
E8				0,25	0,80	0,20
E9	3,20	1,71	0,02			1,80
K13	0,23	0,10			1,30	
K14	0,20					
K16			0,015			
K21	0,40	0,80			0,02	
K22	0,08		0,25	1,80		4,50
K23		0,20			0,03	
K31	1,05	0,135	0,02	0,25		0,80
K25						0,55
K26			0,03			
K19					1,70	
K36		0,27				
D2		0,01				
<b>Farbton</b>	dunkel- braun	schoko- braun	silber- blond	orange- farben	blau- violett	rotviolett

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,

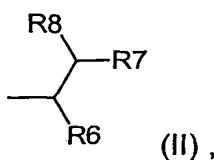


worin

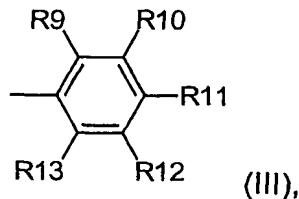
**R1** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;

**R2** und **R3** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe sind;

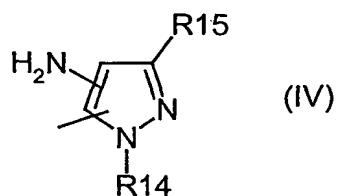
**R4** und **R5** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Methoxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Ethoxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer Thienylmethylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)



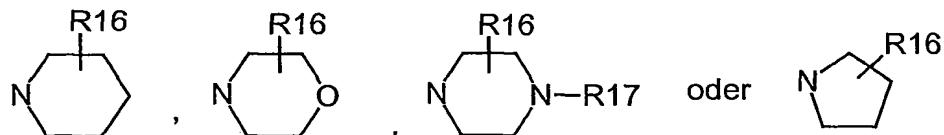
einem Rest der Formel (III)



oder einem Rest der Formel (IV)



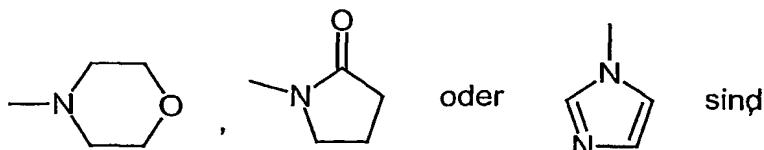
sind, oder R4 und R5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden;

**R6** gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

**R7** und **R8** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder einer Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



**R9, R10, R11, R12** und **R13** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine

$C_1$ - $C_4$ -Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylamino-gruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di( $C_1$ - $C_4$ -hydroxyalkyl)amino-gruppe, eine ( $C_3$ - $C_4$ -Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine ( $C_1$ - $C_4$ -Hydroxy-alkyl)- $C_1$ - $C_4$ -alkylaminogruppe, eine Trifluormethan-gruppe, eine - $C(O)H$ -Gruppe, eine - $C(O)CH_3$ -Gruppe, eine - $C(O)CF_3$ -Gruppe, eine - $Si(CH_3)_3$ -Gruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe oder eine  $C_3$ - $C_4$  Dihydroxyalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R9 bis R13 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

**R14** gleich einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe einer Benzylgruppe oder einer  $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe ist;

**R15** gleich Wasserstoff oder einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe ist;

**R16** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist; und

**R17** gleich Wasserstoff oder einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe ist;

2. p-Aminophenol-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) eine, mehrere oder alle Restgruppen **R1**, **R2** und **R3** gleich Wasserstoff sind.

3. p-Aminophenol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) **R4** gleich einer  $C_1$ - $C_2$ -Alkylgruppe, einer Methoxygruppe oder einer  $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe ist und **R5** gleich einer  $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe ist.

4. p-Aminophenol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) **R4** und **R5** unabhängig

voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einem Furfurylrest, einem substituierten Phenylrest der Formel (III) oder einem substituierten Pyrazolylrest der Formel (IV) sind.

5. p-Aminophenol-Derivat nach Anspruch 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R<sub>4</sub> gleich Wasserstoff ist und R<sub>5</sub> gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einem Furfurylrest, einem substituierten Phenylrest der Formel (III) oder einem substituierten Pyrazolylrest der Formel (IV) ist.

6. p-Aminophenol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxy-phenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-(4-hydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-amino-phenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid und N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2-amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

7. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekenn-

zeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein p-Aminophenol-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es das p-Aminophenol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthält.

9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-

phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) noch weitere bekannte enthält, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diamino-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-

dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diamino-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-amino-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxy-propyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diamino-phenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methyl-amino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxy-benzol.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/12126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C07C237/20	A61K7/13	D06P1/32	C07D295/18	C07D295/12
	C07D231/38	C07D307/52	C07D211/46	C07D207/27	C07D213/75
	C07D233/61	C07D307/22	C07D317/66	C07D207/08	C07D207/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D A61K D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 07 751 A (HENKEL KGAA) 4 September 1997 (1997-09-04) cited in the application page 7, line 40 - line 45; claims -----	1,7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 2002

Date of mailing of the International search report

01/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/12126A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D211/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

18 January 2002

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12126

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19607751	A 04-09-1997	DE	19607751 A1	04-09-1997
		AU	716438 B2	24-02-2000
		AU	1791897 A	16-09-1997
		BR	9707886 A	27-07-1999
		CA	2248261 A1	04-09-1997
		CZ	9802746 A3	17-03-1999
		WO	9731886 A1	04-09-1997
		EP	0883598 A1	16-12-1998
		JP	2000506836 T	06-06-2000
		NO	982772 A	16-06-1998
		PL	327541 A1	21-12-1998
		SK	116598 A3	11-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/12126

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07C237/20 A61K7/13 D06P1/32 C07D295/18 C07D295/12 C07D231/38 C07D307/52 C07D211/46 C07D207/27 C07D213/75 C07D233/61 C07D307/22 C07D317/66 C07D207/08 C07D207/16					
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C C07D A61K D06P					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data					
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 07 751 A (HENKEL KGAA) 4. September 1997 (1997-09-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 40 – Zeile 45; Ansprüche _____				1,7
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen			<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
18. Januar 2002			01/02/2002		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Sánchez García, J.M.		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12126

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D211/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
18. Januar 2002	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Sánchez García, J.M.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12126

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19607751	A 04-09-1997	DE 19607751 A1	04-09-1997
		AU 716438 B2	24-02-2000
		AU 1791897 A	16-09-1997
		BR 9707886 A	27-07-1999
		CA 2248261 A1	04-09-1997
		CZ 9802746 A3	17-03-1999
		WO 9731886 A1	04-09-1997
		EP 0883598 A1	16-12-1998
		JP 2000506836 T	06-06-2000
		NO 982772 A	16-06-1998
		PL 327541 A1	21-12-1998
		SK 116598 A3	11-02-1999